

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА С НИЗКИМ ТКЛР

Г.С. Гиренко, И.А. Павлова

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург

htko@yandex.ru

Аннотация. Целью исследовательской работы является получение термостойкого керамического материала на основе сырья уральского региона различными способами формования кордиеритового состава с низким ТКЛР.

Ключевые слова: кордиерит, тальк, глина, глинозем, пластическое формование, шликерное литье, полусухое формование;

OBTAINING A THERM-RESISTANT CERAMIC MATERIAL WITH LOW TCLE

G. S. Girenko, I.A. Pavlova

Ural Federal University, Ekaterinburg

Abstract. The aim of the research work is obtaining a heat-resistant ceramic material based on raw materials from the Ural region through various methods of molding cordierite composition with a low TLEC.

Keywords: cordierite, talc, clay, alumina, balling, slurry coating, powder shaping.

Введение

Кордиеритовую керамику применяют в металлургии, машиностроении и химической промышленности в качестве огнеупоров, фильтров и носителей катализаторов, в качестве сот для газовых обогревателей, и грилей, а также в качестве элементов печей, тандыров и др.

Одним из наиболее важных эксплуатационных свойств кордиеритовой керамики (наряду с огнеупорностью) является высокая термостойкость. Термическая стойкость кордиеритовой керамики связана с низким термическим

коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) $(1-0,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Шамотные огнеупоры [1], отличающиеся также высокой термостойкостью, уступают кордиеритовой керамике в связи с более высоким ТКЛР $(4,5-6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Кордиерит – соединение $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ в системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ имеет теоретический состав, мас. %: MgO – 13,7; Al_2O_3 – 34,9; SiO_2 – 51,4. Одним из недостатков технологии производства кордиеритовой керамики является узкий интервал спекания и не слишком большая прочность [2].

Для производства кордиеритовой керамики используют чистые оксиды или соли в стехиометрических соотношениях. Недостатками таких составов являются узкий интервал спекания, невысокая прочность получаемых изделий, а главное, высокая стоимость применяемых в качестве сырья материалов. Наиболее перспективен синтез кордиерита из природных материалов, таких как каолин, глина, тальк и др., позволяющий снизить стоимость и сделать кордиеритовую керамику более доступной [3, 4, 5].

Целью данной исследовательской работы является получение термостойкого керамического материала на основе сырья уральского региона различными способами формования. В качестве сырьевых материалов использовали огнеупорную глину, тальк и глинозем.

Методы исследований

Химический состав материалов определяли атомно-эмиссионным спектральным анализом с индуктивно-связанной плазмой на приборе: «Optima 4300 DV» фирмы «PerkinElmer» США в области длин волн 150–800 нм.

Минеральный состав сырья и синтезированной керамики определяли комплексным исследованием с использованием рентгенофазового анализа (РФА) и дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК).

Фазовый состав материала при нагревании определяли термогравиметрическим методом с помощью дифференциального сканирующего дериватографа STA 449 F3 Jupiter (NetzschGerätebau GmbH) с использованием пакета ProteusAnalysis 5.2 в соответствии с DIN 51004: Determination of melting temperatures of crystalline materials using differential thermal analysis in air environment (Определение температур плавления кристаллических материалов с использованием дифференциального термического анализа в воздушной среде), в температурном интервале 20–1300 °С.

Рентгенофазовый анализ производили на дифрактометре с вращающимся анодом Miniflex 600 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1,541862 \text{ \AA}$, интервал съёмки – 3–90°,

шаг сканирования – 0,02°) «Rigaku - CarlZeiss» (Япония) с программами управления и сбора данных MiniFlexguidance и пакетом обработки данных PDXL Basic. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JCPDS, полуколичественную оценку содержания фаз – с использованием корундового числа RIR (ReferenceIntensityRatio) по методу Чанга (Chung) [1].

Гранулометрический состав тонкоизмельченных порошков определяли седиментационным анализом в лазерном дифракционном анализаторе частиц SLAD 2201 (ShimadzuCorp.) по ГОСТ 8.777–2011 «Государственная система обеспечения единства измерений. Дисперсный состав аэрозолей и взвесей. Определение размеров частиц по дифракции лазерного излучения» и по ГОСТ 21216–2014 «Сырьё глинистое. Методы испытаний».

Число пластичности глинистого сырья определял по ГОСТ 21216-2014 «Сырьё глинистое. Методы испытаний».

Истинную плотность материалов определяли пикнометрическим методом по ГОСТ Р 56300-2014 «Огнеупоры и огнеупорное сырьё. Методы определения истинной плотности».

Удельную поверхность материалов определяли по ГОСТ 21043-87 (СТ СЭВ 5499-86) «Руды железные и концентраты. Метод определения внешней удельной поверхности» на приборе ПСХ-11М.

Экспериментальная часть

Химический состав огнеупорной глины представлен в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав глины

Материал	Содержание, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Δm _{прк}
На сухое вещество	49,82-55,34	28,78-31,04	1,33-1,90	2,40-4,27	0,26-0,37	0,54-1,05	0,10-0,19	0,65-0,89	11,11-13,15
На прокаленное вещество	57,37-62,26	32,38-35,74	1,53-2,13	2,74-4,80	0,29-0,41	0,62-1,21	0,11-0,22	0,75-1,01	

По химическому составу в соответствии с ГОСТ 9169-75 глина относится к основному сырью со средним (высоким) содержанием оксидов железа (по ГОСТ 9169-75 1,50-3,0 %).

Результаты рентгенофазового анализа представлены на рис. 1. Основными фазами в глине является каолинит, мусковит, монтмориллонит, кварц.

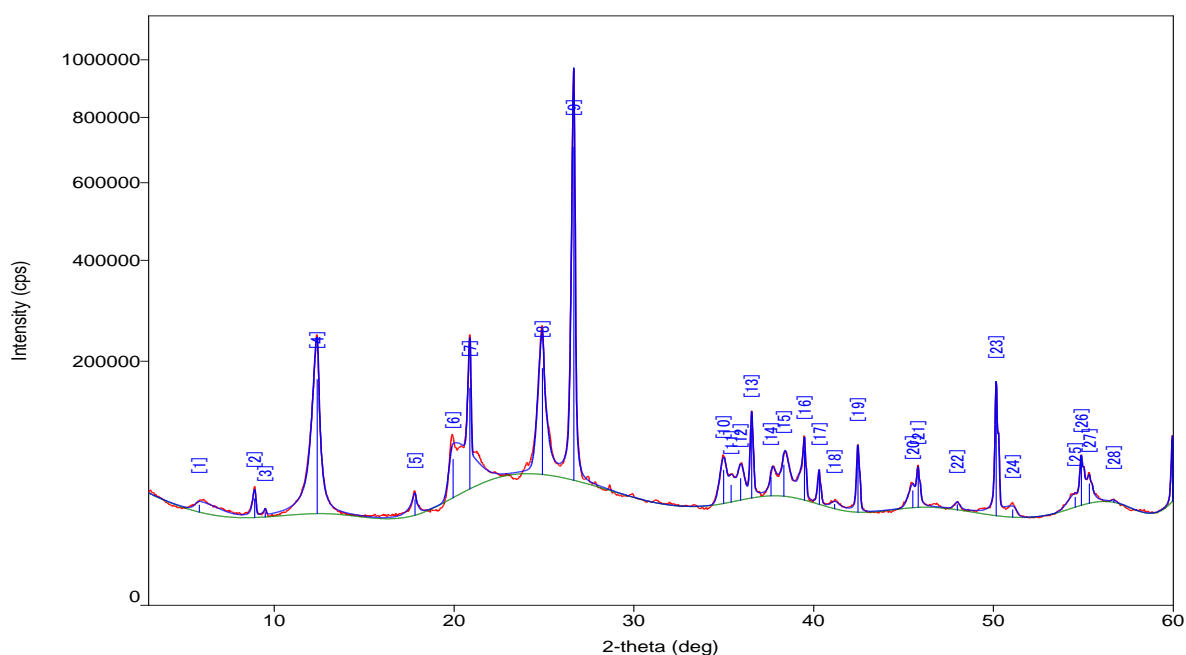


Рисунок 1 – Рентгенограмма глины

Результаты дифференциально сканирующей калориметрии представлены на рис. 2. На кривой ДСК наблюдаются эндотермические эффекты в области низких температур при 64,3, 153,4, 202,5 °С, при этом потери при прокаливании составляют 4,3 %. Эндоеффект при 64,3 °С связан с потерей низкотемпературной (адсорбционной) воды из глинистых минералов. Эффект при 153,4 °С связан с удалением межслоевой молекулярной воды из иллита [6,7]. Дополнительный перегиб на фоне основного эндотермического эффекта при 202,5 °С, связанный с удалением воды, характерен для монтмориillonита с Са- и Mg-межслоевыми гидратированными обменными катионами. Следующий эндотермический эффект при 313 °С связан с выделением конституционной воды и частичной перестройкой структуры иллита. Экзотермический эффект при 380 °С связан со слабым процессом раскристаллизации, упорядочения в местах разрывов и смещений деформированной кристаллической решетки мусковита [6]. Эндотермический эффект при 490 °С связан с дегидратацией каолинита и образованием аморфизированной фазы метакаолинита. Потери при прокаливании при этом составляют 8,6 %. Небольшой эндоеффект при 560 °С связан с выделением конституционной воды из монтмориillonита. Экзотермический эффект при 950 °С (относится к монтмориillonиту) происходит кристаллизация новых фаз шпинелевого типа. Экзоеффект при 1000 °С (относится к каолиниту) связан с кристаллизацией муллита. Эндоеффект при 1110 °С (относится к мусковиту) связан с распадом решетки слюды и

образованием игольчатого муллита и аморфной фазы. Полные потери при прокаливании при нагревании глины составляют 13,15 %.

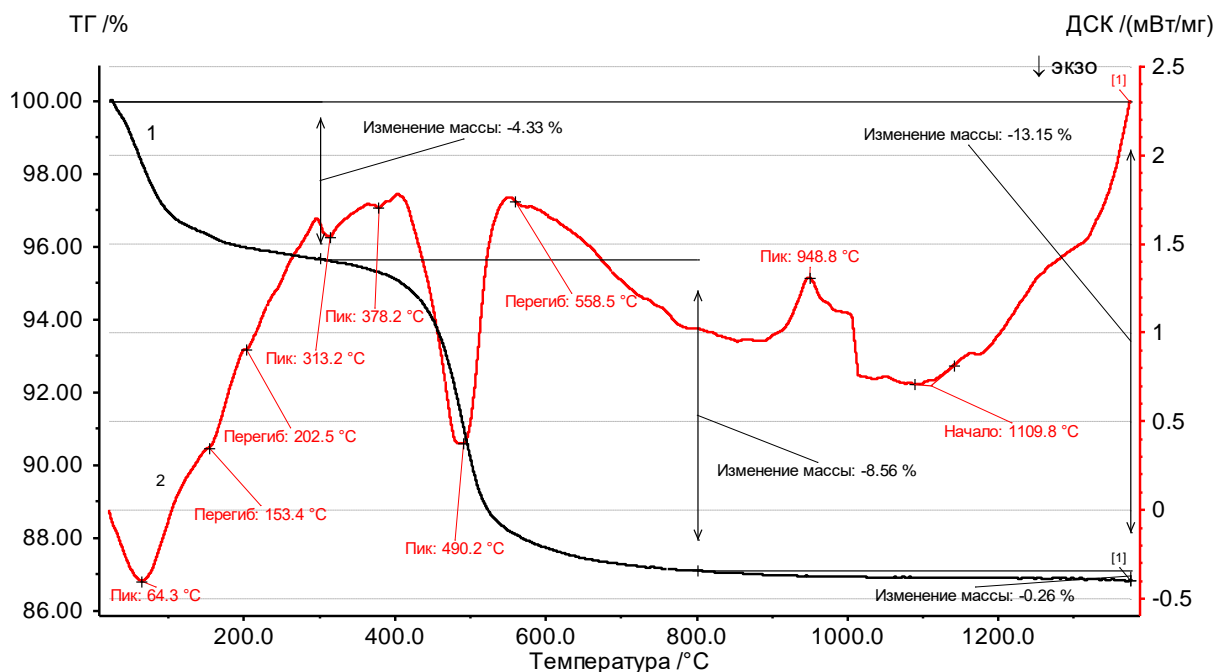


Рисунок 2 – Результаты ДСК глины

По результатам дифференциально-термического, химического и рентгенофазового анализа фазовый состав глины представлен 65-70 % каолинит, 12-17 % монтмориллонит, кварц 15-20 %, мусковит и иллит порядка 3-5 %.

Дисперсный состав глины представлен на рис. 3. Частиц размером менее 1 мкм 36 %, менее 2 мкм – 71 %, менее 5 мкм – 100 %. Максимальный размер частиц составляет 5 мкм, минимальный – 0,241 мкм.

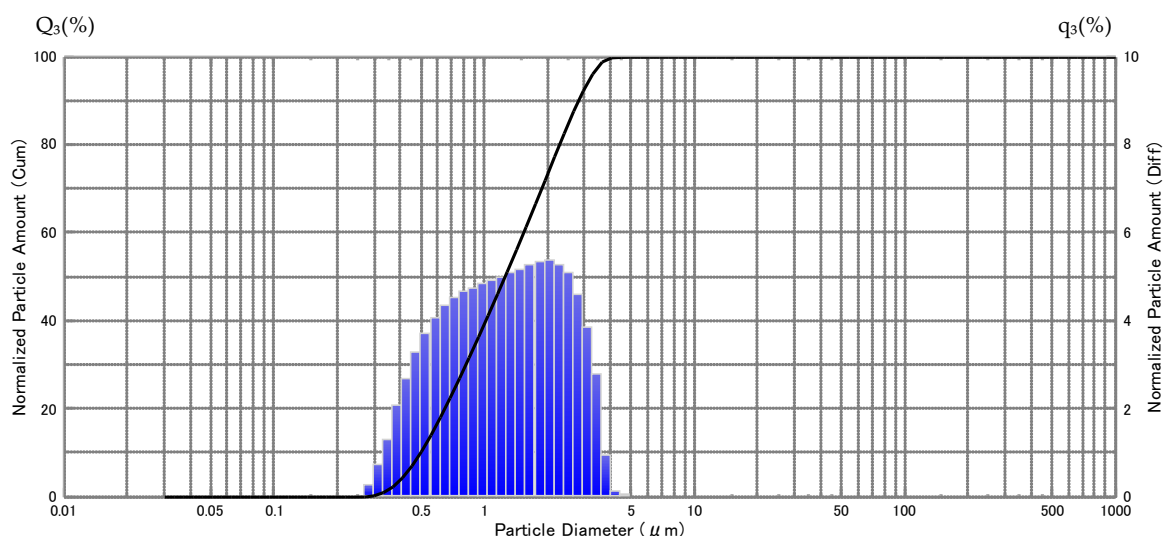


Рисунок 3. – Кривая распределения частиц глины Нижне-Увельского месторождения

Гранулометрический состав глины, определенный в соответствии ГОСТ 21216-2014, приведён в табл. 2. По содержанию частиц менее 1 мкм (52,2 %) глина в соответствии с ГОСТ 9169-75, является средне дисперсным сырьём.

Таблица 2 – Гранулометрический состав глины

Размер частиц	Содержание, мас. %
более 0,06 мм	1,2
60 до 10 мкм	14,5
от 10 до 5 мкм	8,9
от 5 до 1 мкм	27,6
менее 1 мкм	47,7

Удельная поверхность глины после дробления до размера зерен менее 0,5 мм составляет 3355 см²/г, при истинной плотности 2,55 г/см³ (табл. 3). В состоянии поставки глина представляет собой кусковой материал.

Таблица 3 – Определение удельной поверхности глины

Удельная поверхность, см ² /г	Среднемассовый размер частиц, мкм	Истинная плотность г/см ³
3355	7,0	2,55

Результаты определения числа пластичности представлены в табл. 4. Число пластичности глины составляет 18, глина в соответствии с ГОСТ 9169-75 относится к средне пластичному сырью.

Таблица 4 – Результаты определения числа глины

Относительная влажность (%), соответствующая пределу пластичности		Число пластичности
верхнему (граница текучести)	нижнему (граница раскатывания)	
33,5	15,5	18

В качестве магний содержащего компонента использовали природный тальк, химический состав которого представлен в табл. 5.

Таблица 5 – Химический состав талька

Материал	Содержание, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Δm _{прк}

На сухое вещество	55,39 - 62,60	0,38- 3,20	0- 0,01	2,52- 2,63	0,14- 0,17	26,62 - 33,20	0,01- 1,34	0- 0,01	8,00- 11,02
На прокаленно е вещество	62,25 - 68,04	0,43- 3,54	0- 0,01	2,74- 2,91	0,16- 0,19	29,49 - 36,09	0,01- 1,48	0- 0,01	

Марка талька в соответствии с ГОСТ 21234-75 по химическому составу относится к марке ТМК-28.

Результаты рентгенофазового анализа представлены на рис. 4. По результатам РФА обнаружена единственная фаза – тальк.

Результаты дифференциально сканирующей калориметрии представлены на рис. 5. Ступенчатый характер кривой убыли массы свидетельствует о наличии небольшого количества магнезита в тальке. Разложение карбоната магния происходит в интервале 550-600 °С. Потери массы при этом составляют 7,72 %. В интервале 900-1050 °С происходит дегидратация талька (потери массы при этом составляют 6,28 %) с образованием энстатита и аморфного кремнезема, который при дальнейшем нагревании кристаллизуется в кристобалит. Полные потери при прокаливании при нагревании талька составляют 16,10 %.

По результатам дифференциально-термического, химического и рентгенофазового анализа фазовый состав представлен 90-95 % тальк, 5-10 % магнезит.

Дисперсный состав талька представлен на рис. 6. Частиц размером менее 1 мкм 2 %, менее 2 мкм – 4 %, менее 5 мкм – 16 %. Частиц размером более 140 мкм менее 1 %, по ГОСТ 21234-75 должно быть не более 2 %. Максимальный размер частиц талька составляет 153 мкм, минимальный – 0,196 мкм.

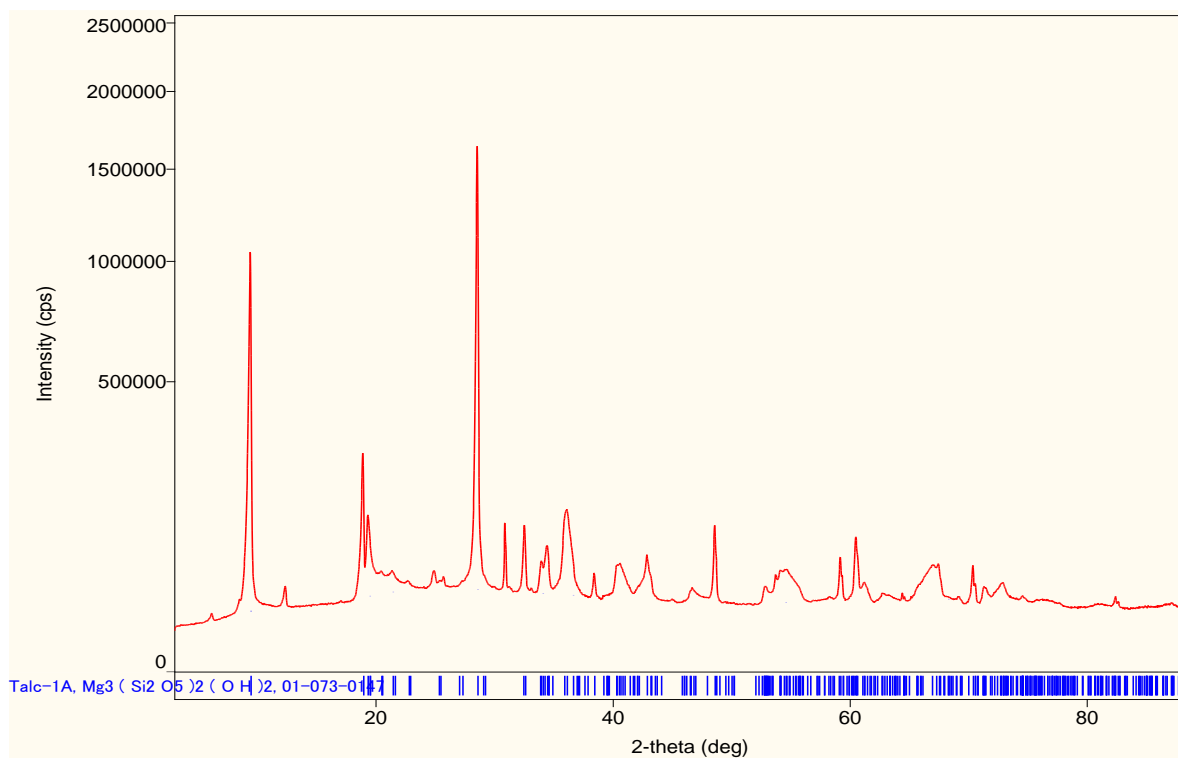


Рисунок 4 – Рентгенограмма талька

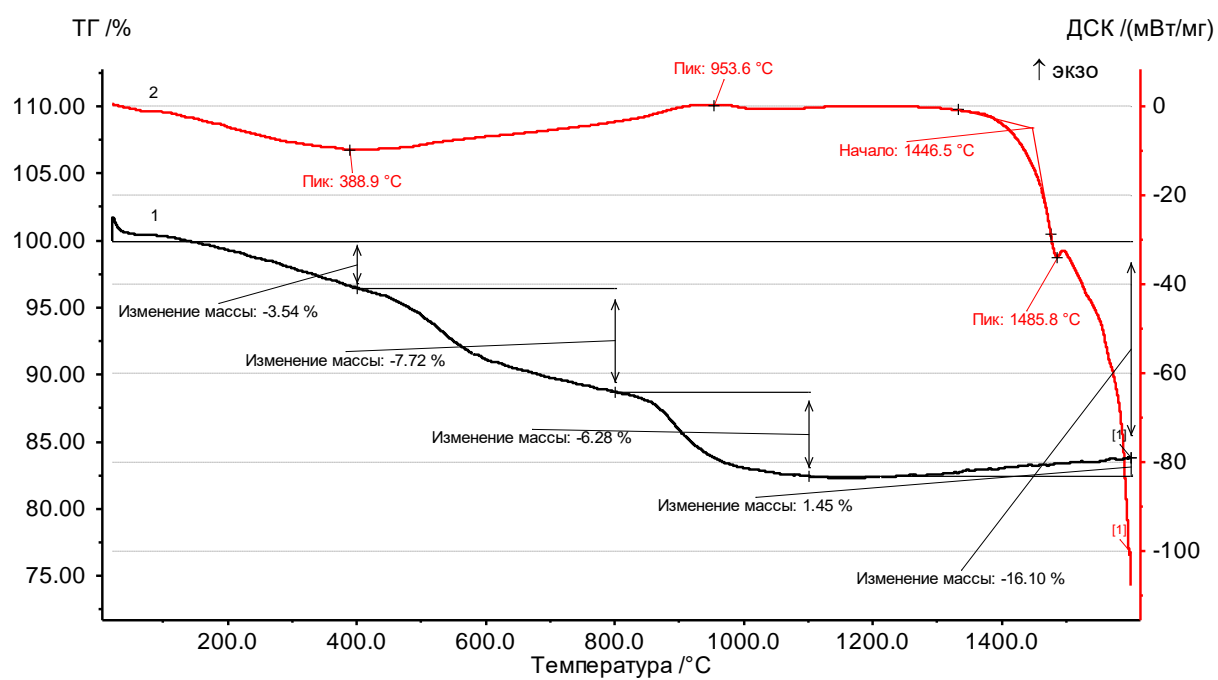


Рисунок 5 – Результаты ДСК талька

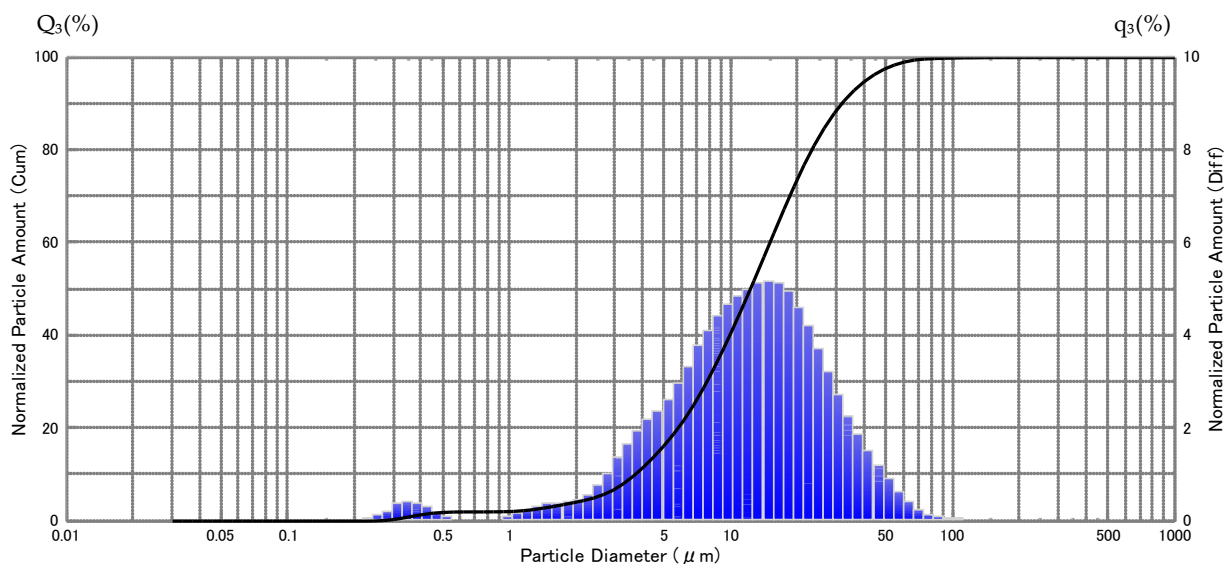


Рисунок 6 – Кривая распределения частиц талька

Гранулометрический состав талька, определенный в соответствии ГОСТ 21216-2014, приведён в табл. 6.

Таблица 6 – Гранулометрический состав талька

Размер частиц	Содержание, мас. %
более 0,06 мм	2,5
60 до 10 мкм	66,1
от 10 до 5 мкм	28,2
от 5 до 1 мкм	16,8
менее 1 мкм	2,1

Удельная поверхность талька в состоянии поставки составляет 13159 см²/г, при истинной плотности 2,84 г/см³ (табл. 7)

Таблица 7 – Определение удельной поверхности талька

Удельная поверхность, см ² /г	Среднемассовый размер частиц, мкм	Истинная плотность г/см ³
13159	1,6	2,84

Исследуемый корунд представляет собой тонкодисперсный порошок, полученный плавлением технического глинозёма с последующим помолом. Химический состав корунда представлен в табл.8.

Таблица 8 – Химический состав электрокорунда, мас. %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Δm _{прк}
0-0,599	98,00-98,30	0-0,14	0,408-0,507	0-3,23	0,322-0,585	0,321-0,371	0	0

Результаты рентгенофазового анализа представлены на рис. 9. Обнаружена одна кристаллическая фаза – корунд, α-Al₂O₃.

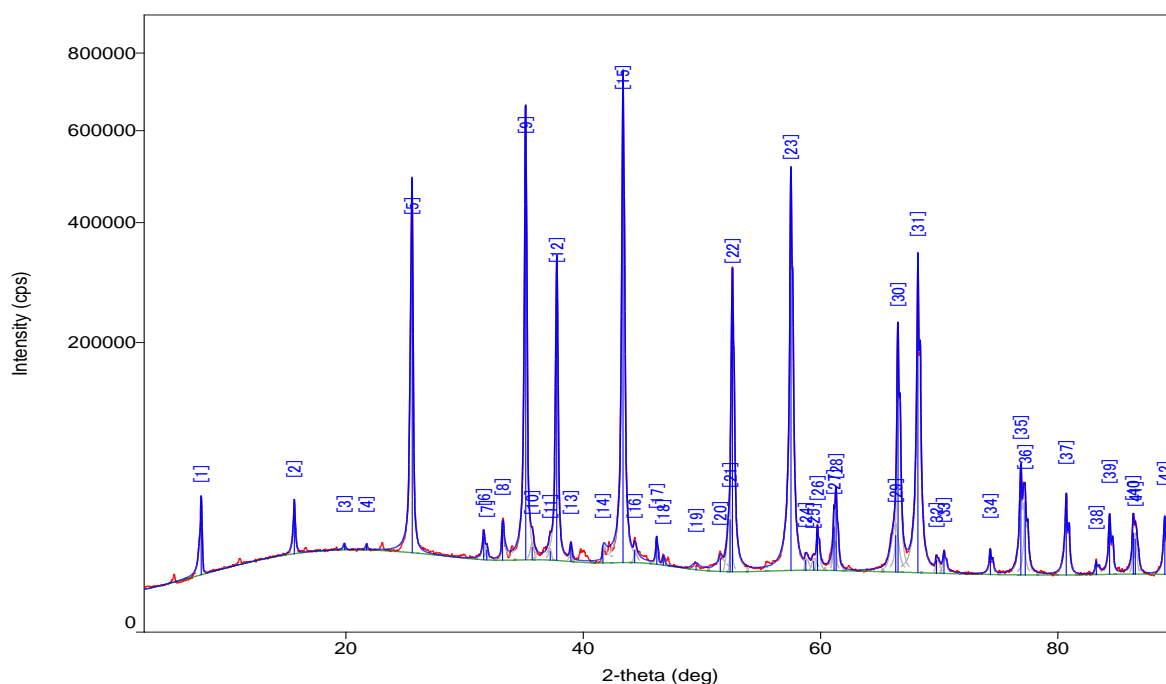


Рисунок 9 – Рентгенограмма плавленого корунда

Дисперсный состав корунда представлен на рис. 10. Частиц размером менее 1 мкм 4 %, менее 2 мкм – 6 %, менее 5 мкм – 15 %, менее 10 мкм – 30 %. Наибольший размер частиц в корунде 112 мкм, минимальный размер частиц – 0,297 мкм.

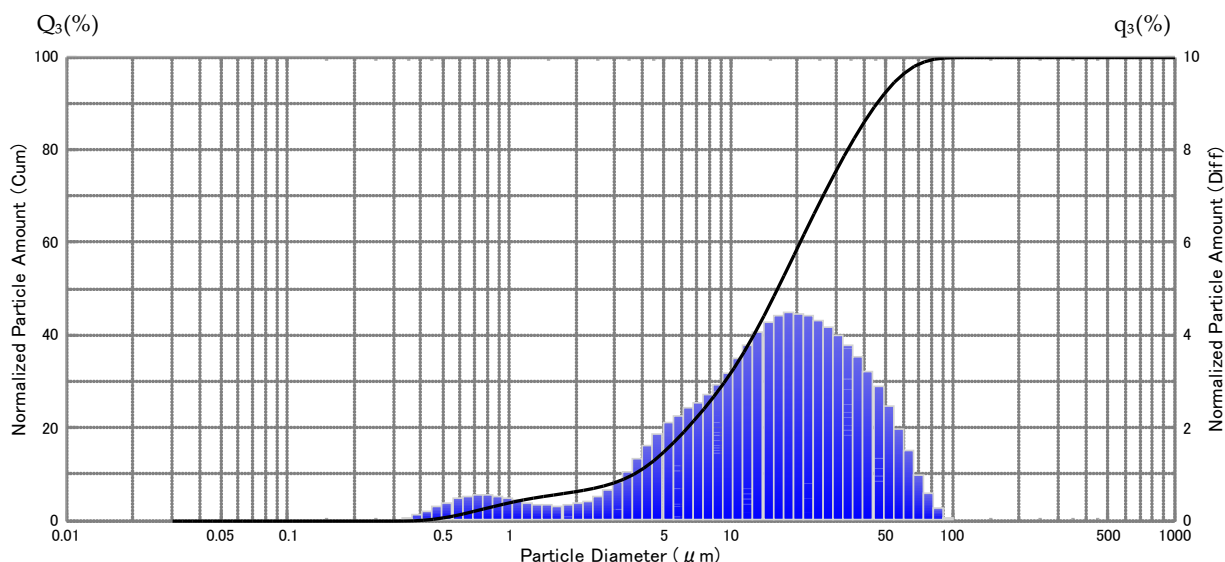


Рисунок 10 – Кривая распределения частиц корунда по размеру

Удельная поверхность корунда в состоянии поставки составляет 2433 см²/г, при истинной плотности 3,93 г/см³ (табл. 9).

Таблица 9 – Определение удельной поверхности порошка корунда

Удельная поверхность, см ² /г	Среднемассовый размер частиц, мкм	Истинная плотность г/см ³
2433	6,2	3,93

Формование образцов предложено выполнять полусухим прессованием, пластическим способом и шликерным литьем. Для полусухого способа формования сырьевые материалы в рассчитанном соотношении подвергали мокрому тонкому помолу в течение 9 ч. Полученный шликер сливали и подвергали сушке. Образовавшиеся после сушки коржи подвергали дроблению в ступке до размера зерен менее 3 мм. Из полученного порошка сформовали образцы и подвергли их обжигу. Для пластического способа формования полусухой порошок, полученный так же как и при полусухом способе, увлажняли водой до пластичного состояния и формовали образцы. Формование изделий шликерным литьем выполняли из шликера пониженной влажности с применением электролитов. Литье образцов делали в гипсовые формы сливным способом.

Свойства полученных образцов представлены в табл. 10.

Таблица 10 – Свойства обожжённых образцов

Способ формования	Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Полная усадка, %
Полусухой	1,82	16,2	29,5	0,98
Пластический	1,92	11,7	22,5	1,80
Шликерное литье	1,68	21,2	35,7	2,63

Минимальной плотностью 1,68 г/см³ обладают образцы, изготовленные шликерным литьем. Минимальная усадка до 1 % получена при формовании образцов полусухим способом. При шликером способе формовании усадка составляет 2,63 %. У обожженных образцов определили ТКЛР в различных интервалах температур (табл. 11).

Таблица 11 – Термический коэффициент линейного расширения

Интервал температур, °С	20-200	20-400	20-600	20-800
ТКЛР, К ⁻¹	0,8·10 ⁻⁶	1,65·10 ⁻⁶	2,50·10 ⁻⁶	3,12·10 ⁻⁶

Заключение

В результате проведенных исследований определены свойства сырьевых материалов для производства кордиеритовой керамики уральских месторождений. Рассчитаны составы масс и определены параметры формования различными способами: полусухим прессованием, пластическим формованием, шликерным литьем. Определены параметры обжига и свойства образцов после обжига. Получен термостойкий материал с низким ТКЛР – до 3,12·10⁻⁶К⁻¹.

Библиографический список

1. Черепанов А.М.Тресвятский Г. С. Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов. Изд. 2-е перераб. доп. М. Металлургия, 1964
2. Тонкая техническая керамика. Под ред. Х.Янагида. Япония. Перевод под ред. А.К.Каплита, М. Металлургия, 1986
3. Л. Д. Зобиной и др. "Синтез кордиерита из природных материалов в присутствии Al₂O₃-содержащих компонентов" (Л.Д.Зобина, Г.Д.Семченко, Р.А.Тарнопольская, Л. Г.Белик, Ф.Я.Харитонов, В.М.Рудницкая. Огнеупоры. 1987, N 2, с. 24-26
4. Чайникова А.С., М.В. Воропаева, Л.А. Алексеева и др. Современное состояние разработок в области радиопрозрачных кордиеритовых ситаллов // Авиационные материала и технологии. 2014. № 56. – с. 45-51.

5. Кривошапкина Е.Ф., Кривошапкин П.В., Дудкин Б.Н. Микропристая керамика кордиеритового состава на основе природного сырья // Известия Коми научного центра УрО РАН. Выпуск 3 (7). – Сыктывкар, 2011. – С. 27-32.

6. Топор Н.Д. Дифференциально-термический и термовесовой анализ материалов / Н.Д.Топор. – М.: Недра, 1964. – 235 с.

7. Иванова В.П. Термический анализ минералов горных пород / В.П.Иванова, Б.К.Касатов, Т.Н.Красавина, Е.Л.Розинова. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.